

9. Справочник конструктора печей прокатного производства. Т2 / Под. ред. В.М. Тымчака. – М.: «Металлургия», 1970. – 991 с.

10. Тымчак В.М. Расчет нагревательных и термических печей. Справочник // Под ред. В.М. Тымчака. – М.: «Металлургия», 1983. – 481 с.

11. Вохмяков А.М., Казяев М.Д., Арсеев Б.Н. Комплексная модернизация нагревательных печей // Изв. вузов. Черная металлургия. 2009. №12. – С. 56-59.

УДК 662.613.1

И. Б. Шестаков, Т. Ф. Богатова

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

АНАЛИЗ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ

Аннотация. Рассмотрена возможность использования для минерализации образующегося при сжигании угля диоксида углерода золы тепловых электростанций, содержащей оксиды металлов щелочной группы (CaO, MgO). Проанализированы основные факторы, влияющие на реакционную способность оксида кальция. Показано влияние типа исходного сырья на емкость поглощения углекислого газа оксидом кальция. Изучено влияние температуры, длительности прокаливания и состава дутья на удельную поверхность и размер пор, влияние присутствия CO₂ на эти характеристики. Исследовано влияние условий термической обработки исходного сырья и прокаливания образцов оксида кальция на изменение удельной поверхности и размера пор CaO, определяющих его реакционную способность.

Ключевые слова: карбонизация, углекислый газ, оксид кальция, реакционная способность, удельная поверхность.

Abstract. The possibility of using ash from thermal power plants containing metal oxides of the alkaline group (CaO, MgO) for mineralization of carbon dioxide formed during coal combustion is considered. The main factors influencing the reactivity of calcium oxide were analyzed. The influence of the type of feedstock on the capacity of carbon dioxide absorption by calcium oxide has been shown. The effect of temperature, duration of calcination and blast composition on the specific surface and pore size and the effect of the presence of CO₂ on these characteristics has been studied. The effect of the conditions of thermal processing of raw materials and calcination of calcium oxide samples on the change in the specific surface area and pore size of CaO, which determine its reactivity, has been studied.

Key words: carbonization, carbon dioxide, calcium oxide, reactivity, specific surface area.

В состав образующейся при сжигании углей на тепловых электростанциях золы входят соединения щелочноземельных металлов, например, CaO и MgO. Это позволяет рассматривать золу в качестве сырья для минерализации углекислого газа, образующегося в процессе производства энергии на ТЭС, с образованием устойчивых карбонатов. Состав золы зависит, главным образом, от типа угля, табл. 1 [1].

Реакционная способность материала определяется прежде всего развитостью его реакционной поверхности, на формирование которой влияют

различные факторы. Такие характеристики как пористость, плотность и распределение пор по размерам оказывают большое влияние на активность оксида кальция.

Анализ распределения пор в образце СаО при его прокаливании в азоте при 1123 К) показывает (рис. 1), что распределение является бимодальным с двумя максимумами [2]. Первый максимум (~ 250 Å) соответствует истинным порам. Второй максимум (=104 Å) связан с микротрещинами.

Таблица 1

Состав золы-уноса при сжигании различных углей

Соединения	Содержание в золе-уносе, % (масс.)			
	экибастузский уголь	челябинский уголь	кузнецкий уголь марки Г и Д	березовский уголь
SiO ₂	54,0-65,0	49,0-60,0	59,0-67,0	13,0-45,0
Al ₂ O ₃	21,0-30,0	21,0-27,0	16,0-23,0	6,0-16,0
Fe ₂ O ₃	2,0-13,0	6,0-20,0	4,4-13,0	5,0-13,0
CaO	0,3-3,6	2,0-4,0	2,1-7,2	34,0-60,0
MgO	0,1-1,5	1,5-3,5	1,1-4,3	5,0-10,0
K ₂ O	0,3-1,4	0,7-2,5	1,2-4,2	0,2-1,0
Na ₂ O	0,1-0,6	0,7-1,1	1,4-1,6	0,1-1,1
SO ₃	0,1-2,0	0,3-1,2	0,4-1,8	1,0-18,0
Свободный СаО	1,0	1,0	0,6	5,0-24,0

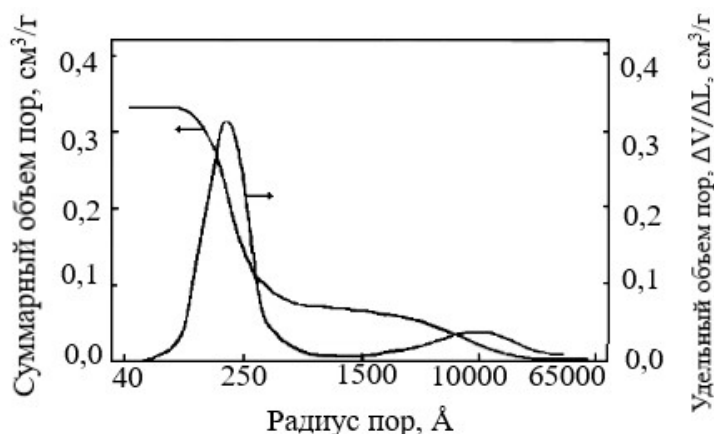


Рис. 1. Распределение объема пор для образца СаО
($T = 1123 \text{ K}$, $\text{CO}_2 = 0 \%$, $D_{\text{ч}} = 0,71\text{-}1,0 \text{ мм}$)

Только что прокаленные частицы СаО можно в идеале рассматривать как образованные небольшими сферическими зернами СаО, находящимися в точечном контакте. В этих условиях система неустойчива и приближение к равновесию требует объединения зерен за счет роста контактов между соседними зернами, что приводит к уменьшению площади свободной поверхности. Это уменьшение может происходить из-за сжатия пор, связанного с усадкой частиц и снижением пористости, а также за счет роста пор без усадки частиц [3].

СаО имеет начальную удельную поверхность $104 \text{ м}^2/\text{г}$ [3]. Известно, что удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ частиц СаО, образующихся при прокаливании частиц известняка размером более 1 мм, редко превышает $35 \text{ м}^2/\text{г}$. При прокаливании в

азоте удельная поверхность и радиус пор полученных образцов СаО составили от 34,9 м²/г и 147А при 973 К до 26,6 м²/г и 184 А при 1173 К. Это означает уменьшение S_{уд} от 66 % до 74 % по сравнению с ранее приведенным значением (104 м²/г). Очевидно, что разложение известняка и спекание зерен образовавшегося СаО происходят одновременно. Этот факт обусловлен тем, что для обжига частиц размером 1 мм требуется больше времени по сравнению с мелкими частицами (<10 мкм). Кроме того, СО₂, образующийся внутри частицы, при диффузии наружу ускоряет спекание зерен СаО. После завершения прокаливания спекание частицы СаО все еще продолжается.

Влияние повышения температуры и длительности процесса термической обработки рассмотрено в [4]. С повышением температуры и увеличением длительности обжига объем пор в оксиде кальция снижается, а плотность увеличивается. Так, плотность СаО, прокаленного в течение 270 мин при температуре 1073 К, составляет 2750 кг/м³, а при 1473 К - 3300 кг/м³. Изменения плотности, пористости оксида кальция при повышении температуры и длительности обжига связаны с увеличением размеров кристаллов оксида кальция и их срастанием между собой в крупные агрегаты.

Влияние температуры, времени спекания и концентрации СО₂ исследовалось в [5]. СаО получали прокаливанием СаСО₃ (фракция 0,7-1 мм) в микрореакторе от 4 до 70 мин в зависимости от температуры прокаливания (от 973 до 1173 К).

Исследование влияния температуры при спекании в различных средах (N₂ или в присутствии СО₂) показало, что на удельную поверхность влияет спекание при всех температурах, рис. 1, а. В присутствии СО₂ (15 %) температура не оказывает столь заметного влияния на удельную поверхность в процессе спекания, рис. 1, б.

Влияние концентрации углекислого газа на радиус пор и удельную поверхность в процессе спекания частиц СаО при 1073 К показано на рис. 2. В присутствии СО₂ радиус пор при спекании СаО значительно увеличивался – примерно от 5 (СО₂=5 %) до 15 (СО₂=15 %) раз, тогда как при спекании в азоте радиус пор практически не изменялся. На первом этапе спекания при СО₂ = 15 % наблюдалось быстрое уменьшение удельной поверхности – от 32,6 м²/г до 10 м²/г за 10 мин. Аналогичное уменьшение происходит и для других концентраций СО₂, в отличие от того, что наблюдалось при спекании в среде N₂.

В [3] получено, что во время спекания мелких частиц СаО (полученных прокаливанием 2 мкм частиц известняка) пористость этих частиц, так же, как и удельная поверхность, сильно уменьшаются. Основываясь на этом факте, была предложена модель, объясняющая спекание частиц. Предлагаемая модель рассматривает первую стадию (*induction period*), в течение которой пористость практически не уменьшается, а спекание сопровождается кластеризацией зерен. В дальнейшем пористость быстро уменьшается из-за усадки. Для частиц размером около 1 мм было выдвинуто предположение, что зерна СаО спекаются, образуя «кластеры», а поры превращаются из межзеренных отверстий в «межкластерные» отверстия. Кластеры спекаются, образуя более крупные формации. Процесс происходит без усадки.

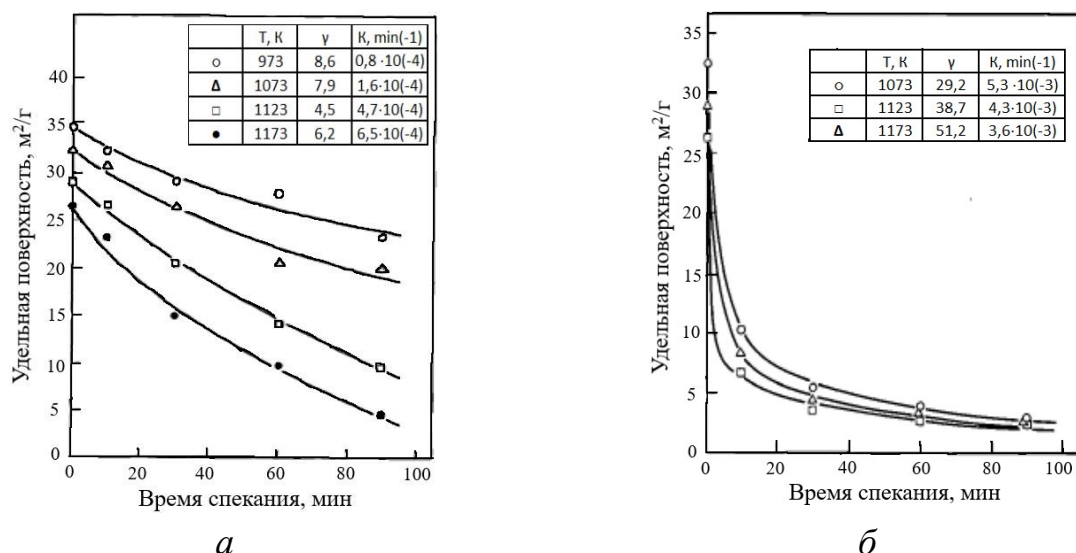


Рис. 1. Изменение удельной поверхности в процессе спекания CaO при различных температурах: *а* – в азоте, *б* – в присутствии CO₂ = 15 %

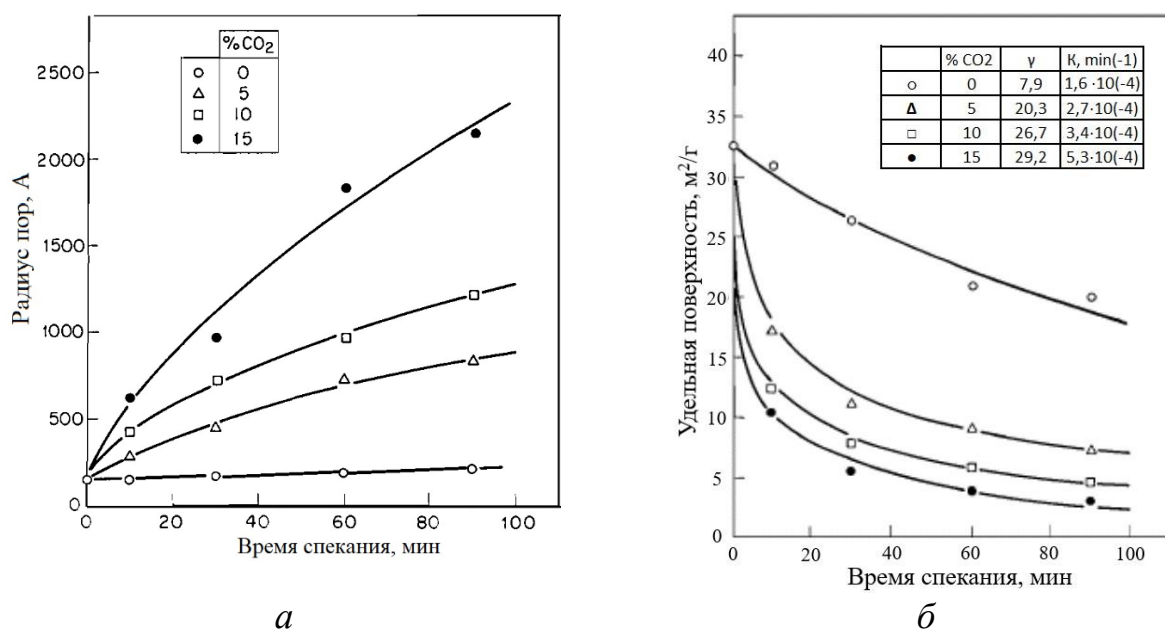


Рис. 2. Изменение радиуса пор и удельной поверхности в процессе спекания CaO при различных концентрациях CO₂ ($T = 1073$ K)

Исследование влияния условий термической обработки, при использовании в качестве исходного материала для получения CaO гидроксида кальция Ca(OH)₂, на формирование удельной поверхности и структурных характеристик получаемого оксида кальция показали [6], что повышение температуры от 723 до 823 K при одном и том же времени прокаливания (4 ч) сопровождается увеличением удельной поверхности продукта термического разложения гидроксида кальция от 14 до 36 м²/г; уменьшение длительности прокаливания с 4 до 1 ч при одной и той же температуре (823 K) приводит к снижению $S_{уд}$ получаемого продукта с 36 до 25 м²/г. Прокаливание Ca(OH)₂ в среде азота практически не влияет на величину $S_{уд}$, в то время как прокаливание в вакууме

позволяет получить CaO с более развитой поверхностью. Так, у CaO, полученного при разложении Ca(OH)₂ в вакууме при 823 К в течение 1 ч, $S_{уд}=85$ м²/г, что в 3,5 раза выше, чем у образца, прокаленного в токе воздуха при аналогичных температуре и длительности обработки. При этом для образцов CaO, прокаленных в вакууме, $S_{уд}$ уменьшается с течением времени при их хранении на воздухе, причем основное изменение происходит в первые часы (5-6 ч) их контактирования с воздухом, последующее пребывание на воздухе оказывает существенно меньшее влияние на $S_{уд}$. Увеличение скорости нагрева, так же, как и выделяющийся при разложении водяной пар, оказывают отрицательное воздействие на дисперсность CaO.

Исследование условий, влияющих на реакционную способность соединений щелочноземельных металлов, позволит оптимизировать технологию секвестрации углекислого газа с использованием золы ТЭС.

Список использованных источников

1. Зола-унос тепловых электростанций. Нормативные характеристики. Стандарт отрасли ОСТ 34-70-542-2001. ВТИ. 2001 г.
2. Surface area and pore size changes during sintering of calcium oxide particles / A.B. Fuertes, D. Alvarez, F. Rubiera, J.J. Pis, G. Marbun, J.M. Palacios // Chemical Engineering Communications. V. 109. P. 73-88.
3. Borgwardt R.H. Sintering of nascent calcium oxide // Chemical Engineering Science. 1989. V.44(1). P. 53–60.
4. Бойнтон Р.С. Химия и технология извести. – М.: Стройиздат, 1972. – 240 с.
5. Surface area and pore size changes during sintering of calcium oxide particles / A.B. Fuertes, D. Alvarez, F. Rubiera, J.J. Pis, G. Marbun, J.M. Palacios // Chemical Engineering Communications. 1991. V. 109. P. 73-88.
6. Влияние на удельную поверхность оксида кальция условий термической обработки / А.С. Иванова, Б.Л. Мороз, Г.С. Литвак, Л.Г. Оккель // Неорганические материалы. Т. 34. №4. С. 432-435.

УДК 632.151

Я. М. Щелоков, В. Г. Лисиенко, Ю. Н. Чесноков, А. В. Лаптева

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет

имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия

ЭНЕРГО-ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ НДТ

Аннотация. Здесь изложен критерий выбора наилучших доступных технологий по минимуму значения сквозного технологического топливного экологического-парникового числа, который характеризует энергоёмкость и экологический ущерб производства технологического продукта. Экологический ущерб и эмиссия парниковых газов выражены в